

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

CC

prt fu 1

-1- (WPAT)  
 AN - 88-286705/41  
 XRAM- C88-127209  
 FI - Additive for concrete pigments - mfd. by mixing glycol soln. of bio:polymer, e.g. polysaccharide, and aq. lignin sulphonate soln., and adding wetting agent and preservative  
 DC - A93 E12 L02  
 PA - (GRUT/) GRUTER H  
 IN - GRUTER HJ  
 NP - 2  
 PN - DE3709909-A 88.10.06 (8841)  
 DE3709909-C 89.11.02 (8944)  
 PR - 87.03.26 87DE-709909  
 AP - 87.03.26 87DE-709909 87.03.26 87DE-709909  
 IC - C04B-014/00 C09B-067/46 C09C-003/10  
 AB - (DE3709909)

Prodn. of an additive (I) for concrete pigments comprises (a) prepn. of a non-satd. soln. of a micro-organic biopolymer (II) in a glycol at 35-75 deg. C, (b) a 30-min. wetting and swelling phase followed by stirring, (c) prepn. of 30-70% of the final amt. of neutral water, (d) combining solns. (a)-(c) so that (II) makes up 1-3 wt. % of the intended amt. of (I), leaving to swell for 15-30 mins. and then stirring, (e) dissolving powdered lignin sulphonate (3-5 wt. % of final wt. of (I)) in another 70-30 wt. % water to give a soln. of pH 7-8, (f) combining solns. (d) and (e), with a copolymer-based wetting agent or a Na salt, depending on pigment tpe, and (g) addn. of PhHg-oleate based preservative.

Pref. (II) is based on polysaccharide; neutral water for (c) is prepd. with anhydrous soda; sodium-based lignin sulphonate is used in (e); polycarboxylic acid copolymer or Na salt of a polymeric carboxylic acid is used in (f); a 30% soln. of PhHg-oleate is used.

ADVANTAGE - The process enables the advantages of aq. pigment suspensions to be exploited, with improved storage stability w.r.t. prior-art systems. Larger amts. of oxide pigments, regnerate, carbon-black, etc. can be incorporated and sedimentation is delayed. (3pp Dwg.No.0/0)

SS 3?  
 92wo 12102/pn

TERM (92WO 12102/PN) NOT FOUND.  
 SS 3 RESULT (0)

SS 4?  
 wo9212102

SS 4 RESULT (1)

SS 5?  
 prt fu 1

AN 88-286705/41

ADM- C88-127209

TI - Additive for concrete pigments - mfd. by mixing glycol soln. of bio:polymer, e.g. polysaccharide, and aq. lignin sulphonate soln., and adding wetting agent and preservative

DC - A93 E12 L02

PA - (GRUT/) GRUTER H

IN - GRUTER HJ

NP - 2

PN - DE3709909-A 88.10.06 (8841)

DE3709909-C 89.11.02 (8944)

PR - 87.03.26 87DE-709909

AP - 87.03.26 87DE-709909 87.03.26 87DE-709909

IC - C04B-014/00 C09B-067/46 C09C-003/10

AB - (DE3709909)

Prodn. of an additive (I) for concrete pigments comprises (a) prepn. of a non-satd. soln. of a micro-organic biopolymer (II) in a glycol at 35-75 deg. C, (b) a 30-min. wetting and swelling phase followed by stirring, (c) prepn. of 30-70% of the final amt. of neutral water, (d) combining solns. (a)-(c) so that (II) makes up 1-3 wt. % of the intended amt. of (I), leaving to swell for 15-30 mins. and then stirring, (e) dissolving powdered lignin sulphonate (3-5 wt. % of final wt. of (I)) in another 70-30 wt. % water to give a soln. of pH 7-8, (f) combining solns. (d) and (e), with a copolymer-based wetting agent or a Na salt, depending on pigment tpe, and (g) addn. of PhHg-oleate based preservative.

Pref. (II) is based on polysaccharide; neutral water for (c) is prepd. with anhydrous soda; sodium-based lignin sulphonate is used in (e); polycarboxylic acid copolymer or Na salt of a polymeric carboxylic acid is used in (f); a 30% soln. of PhHg-oleate is used.

ADVANTAGE - The process enables the advantages of aq. pigment suspensions to be exploited, with improved storage stability w.r.t. prior-art systems. Larger amts. of oxide pigments, regnerate, carbon-black, etc. can be incorporated and sedimentation is delayed. (3pp Dwg.No.0/0)

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 37 09 909 A1

21 Aktenzeichen: P 37 09 909.4  
22 Anmeldetag: 26. 3. 87  
43 Offenlegungstag: 6. 10. 88

51 Int. Cl. 4:  
C 04 B 14/00  
C 04 B 14/36  
C 09 B 67/46  
C 09 C 3/10

DE 37 09 909 A1

71 Anmelder:  
Grüter, Hans-Jochen, 4930 Detmold, DE

72 Erfinder:  
gleich Anmelder

74 Vertreter:  
ter Meer, N., Dipl.-Chem., Dr. rer. nat.; Müller, F.,  
Dipl.-Ing., 8000 München; Steinmeister, H.,  
Dipl.-Ing.; Wiebusch, M., Pat.-Anwälte, 4800  
Bielefeld

54 Verfahren zur Herstellung eines Zusatzstoffes für Betonfarben

Ein Verfahren zur Herstellung eines Zusatzstoffes für Betonfarben, der die Lagerstabilität von Betonfarben erhöht, umfaßt die folgenden Schritte:

- a) in einem auf 35 bis 75° C erwärmten Glykol wird ein mikroorganisches Biopolymer unterhalb der Sättigungsgrenze gelöst,
- b) anschließend folgt eine Benetz- und Quellphase von ca. 30 Minuten mit anschließendem Aufrühren,
- c) es wird Wasser mit neutralem pH-Wert in einer Menge von 30 bis 70% der vorgesehenen Gesamtwassermenge hergestellt,
- d) die gemäß a) bis c) hergestellten Lösungen werden in einem Verhältnis zusammengefügt, bei dem der Anteil des Biopolymer 1 bis 3 Gew.-% der vorgesehenen Gesamtmenge des Zusatzstoffes ausmacht, und ruhen für eine weitere Quellphase von 15 bis 30 Minuten mit anschließendem Aufrühren,
- e) in einer weiteren Wassermenge von 70 bis 30% der vorgesehenen Gesamtwassermenge wird ein pulveriges Ligninsulfonat in einer Menge gelöst, die 3 bis Gew.-% der vorgesehenen Gesamtmenge des Zusatzstoffes ausmacht, und der pH-Wert dieser Lösung wird im wesentlichen auf 7 bis 8 eingestellt,
- f) es werden unter Vorlage eines Netzmittels auf der Basis von Mischpolymerisaten oder - je nach Farbtype - eines Natriumsalzes die gemäß d) und e) gefundenen Lösungen zusammengefügt und
- g) es wird ein Konservierungsmittel auf der Basis eines Phenylquecksilberoleats hinzugefügt.

DE 37 09 909 A1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Zusatzstoffes für Betonfarben, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) in einem auf 35 bis 75°C erwärmten Glykol ein mikroorganisches Biopolymer unterhalb der Sättigungsgrenze gelöst wird,
- b) anschließend eine Benetz- und Quellphase von ca. 30 Minuten mit anschließendem Aufrühren folgt,
- c) Wasser mit neutralem pH-Wert in einer Menge von 30 bis 70% der vorgesehenen Gesamtwassermenge hergestellt wird,
- d) die gemäß a) bis c) hergestellten Lösungen in einem Verhältnis zusammengefügt werden, bei dem der Anteil des Biopolymer 1 bis 3 Gew% der vorgesehenen Gesamtmenge des Zusatzstoffes ausmacht und ruhen für eine weitere Quellphase von 15 bis 30 Minuten mit anschließendem Aufrühren,
- e) in einer weiteren Wassermenge von 70 bis 30% der vorgesehenen Gesamtwassermenge ein pulveriges Ligninsulfonat in einer Menge gelöst wird, die 3 bis 5 Gew% der vorgesehenen Gesamtmenge des Zusatzstoffes ausmacht, und der pH-Wert dieser Lösung im wesentlichen auf 7 bis 8 eingestellt wird,
- f) unter Vorlage eines Netzmittels auf der Basis von Mischpolymerisaten oder — je nach Farbtype — eines Natriumsalzes die gemäß d) und e) gefundenen Lösungen zusammengefügt werden und
- g) ein Konservierungsmittel auf der Basis eines Phenylquecksilberoleats hinzugefügt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Biopolymer in Schritt a) ein Biopolymer auf der Basis von Polysaccharid verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt c) die neutrale Wassermenge mit kristallwasserfreiem Soda aufbereitet wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt e) ein pulveriges Ligninsulfonat auf Natriumbasis verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt f) ein Mischpolymerisat vom Typ Polycarbonsäure oder ein Natriumsalz einer polymeren Carbonsäure verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein Konservierungsmittel auf der Basis eines Phenylquecksilberoleats in 30%-iger Lösung verwendet wird.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Zusatzstoffes für Betonfarben.

Anorganische Oxidpigmente, Regenerate und Ruße werden zur Einfärbung von Betonen in Form farbiger Pulver eingesetzt. Sie sollten alkalibeständig gegen Zement sowie UV-beständig und wetterfest sein. Es sind verschiedene Verfahren zur Zugabe dieser Pigmente bekannt, die sich in drei Gruppen zusammenfassen las-

sen.

Zunächst ist es bekannt, Farbpigmente in Pulverform zuzugeben. Angesichts der heute üblichen, relativ kurzen Mischzeiten von Betonen schließt sich in Pulverform zugegebene Pigmentfarbe nicht ausreichend auf. So beträgt etwa bei betonverarbeitenden Maschinen zur Herstellung von Pflastersteinen oder Bodenplatten der Arbeitstakt in der Regel nur 10 bis 20 Sekunden und die Mischzeit der Betone in erdfeuchter Konsistenz ein bis zwei Minuten. Im übrigen ist bei der manuellen Zugabe der Pigmente in Pulverform die Dosierung schwierig aufgrund unterschiedlicher Kompressivität der Pigmente und der üblicherweise verwendeten Dosierhilfen, etwa Schaufeln oder Hohlgefäßen. Die Dosiermengen können daher bis zu 30% schwanken. Es muß daher die geringste Dosiermenge angenommen werden, um eine ausreichende Färbung zu erreichen. Alle Mehrmengen sind Verluste, die zu einem wirtschaftlichen Nachteil führen.

Bei der automatischen Zugabe ist ein erheblicher maschineller Aufwand erforderlich. Zwar ist die Dosierung hier genauer, da beispielsweise durch Auflockerung der Trockenpigmente eine genauere volumetrische Dosierung möglich ist, jedoch bleibt in jedem Falle die Farbergiebigkeit gering.

Sowohl bei manueller als auch bei automatischer Trockendosierung kommt es zu einer Staubeentwicklung beim Entleeren der in Säcken angelieferten Pigmente. Die Säcke müssen sicher und ohne die Gefahr einer Beschädigung gelagert werden. Das Verfahren der Trockenpigmentzugabe besitzt also insgesamt erhebliche Nachteile.

Ein weiteres bekanntes Verfahren besteht in der Verwendung einer Ausschlammung der Pigmente (Farbslurry), einer Weiterentwicklung der Trockendosierung. Hier ist die Dosiergenauigkeit zwar größer, und durch die wässrige Lösung der Pigmente und ein in der Regel eingesetztes Netzmittel ist auch die Ergiebigkeit besser. Die Gefahr einer Staubeentwicklung oder Verschmutzung im Verarbeitungsbetrieb ist gering, und das Problem der Entsorgung der Verpackungssäcke entfällt. Es bestehen jedoch einige andere Nachteile.

Vor allem sedimentieren die Pigmente aufgrund ihres unterschiedlichen spezifischen Gewichts relativ schnell. Dem kann nur begegnet werden, indem ein Rührwerk kontinuierlich oder in Intervallen eingesetzt wird. Es sind daher zusätzliche maschinelle Anlagen erforderlich, deren Kosten und deren Raumbedarf berücksichtigt werden müssen. Eine beträchtliche Wassermenge in der Größenordnung von 30 bis 50% der Aufschlammung muß zusätzlich zu dem eigentlichen Farbstoff transportiert und gelagert werden. Zusätzlich zu dem Pigmentslurry muß eine Wasserzugabe erfolgen. Dies kann bei Verwendung von Sanden und Zuschlägen mit hoher Eigenfrachte dazu führen, daß der gewünschte Wasseranteil im Verhältnis zum Zement überschritten wird. Im übrigen ist der Pigmentslurry nicht frostbeständig, so daß eine Beheizung oder eine Zugabe von Frostschutzmitteln notwendig ist.

Angesichts dieser Nachteile besteht ein drittes bekanntes Verfahren darin, daß eine wässrige Suspension der Pigmente durch den Betonverarbeiter selbst hergestellt wird. Durch die eigene Suspensionsaufbereitung können die Farbkosten insgesamt gesenkt werden. Es kann eine solche Menge der Suspension hergestellt werden, wie sie für die laufende Produktion benötigt wird. Das Trockenpigment kann witterungsunabhängig gelagert werden. Die Dosiergenauigkeit ist erhöht. Die

Farbaufbereitung muß nicht notwendigerweise am Produktionsort erfolgen, sondern kann ausgelagert werden. Trotz dieser Vorteile bestehen auch hier einige Nachteile.

Aufgrund der unterschiedlich hohen spezifischen Gewichte der Pigmente sedimentiert die wässrige Suspension in relativ kurzer Zeit. Dem kann wiederum nur mit einem Rührwerk begegnet werden. Weitere Investitionskosten entstehen dadurch, daß für jede Farbsorte eine eigene Aufbereitungsanlage notwendig ist oder andernfalls bei jedem Farbwechsel äußerst aufwendige Reinigungsarbeiten notwendig werden. Auch hier kann es zu der bereits geschilderten Überfeuchtung kommen, wenn Sande oder Zuschläge mit hoher Eigenfeuchtigkeit verarbeitet werden. Wenn eine pumpfähige Suspension erhalten werden soll, kann in der Regel nur ein Feststoffanteil von 20 bis 50% aufgeschlämmt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Zusatzstoff und ein Verfahren zu dessen Herstellung zu schaffen, welcher Zusatzstoff es gestattet, die Vorteile der wässrigen Farbsuspensionen auszunutzen, andererseits jedoch deren Lagerstabilität zu erhöhen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines derartigen Zusatzstoffes ist dadurch gekennzeichnet, daß

- a) in einem auf 35 bis 75°C erwärmten Glykol ein mikroorganisches Biopolymer unterhalb der Sättigungsgrenze gelöst wird,
- b) anschließend eine Benetz- und Quellphase von ca. 30 Minuten mit anschließendem Aufrühren folgt,
- c) Wasser mit neutralem pH-Wert in einer Menge von 30 bis 70% der vorgesehenen Gesamtwassermenge hergestellt wird,
- d) die gemäß a) bis c) hergestellten Lösungen in einem Verhältnis zusammengefügt werden, bei dem der Anteil des Biopolymer 1 bis 3 Gew% der vorgesehenen Gesamtmenge des Zusatzstoffes ausmacht, und ruhen für eine weitere Quellphase von 15 bis 30 Minuten mit anschließendem Aufrühren,
- e) in einer weiteren Wassermenge von 70 bis 30% der vorgesehenen Gesamtwassermenge ein pulveriges Ligninsulfonat in einer Menge gelöst wird, die 3 bis 5 Gew% der vorgesehenen Gesamtmenge des Zusatzstoffes ausmacht, und der pH-Wert dieser Lösung im wesentlichen auf 7 bis 8 eingestellt wird,
- f) unter Vorlage eines Netzmittels auf der Basis von Mischpolymerisaten oder — je nach Farbtype — eines Natriumsalzes die gemäß d) und e) gefundenen Lösungen zusammengefügt werden und
- g) ein Konservierungsmittel auf der Basis eines Phenylquecksilberoleats hinzugefügt wird.

Der erfindungsgemäße Zusatzstoff ermöglicht eine gleichzeitige Stabilisierung von Suspensionen mit Oxidpigmenten, Regeneraten und Rußen in Wasserlösung unterschiedlicher Härtegrade, die mit äußerst geringem Rühraufwand lagerstabil gehalten werden können.

Mit dem erfindungsgemäßen Zusatzstoff kann vollständig unabhängig von der Betonproduktion und Betonverarbeitung eine größere Menge flüssiger Farbsuspension zeitlich und räumlich getrennt hergestellt werden. Da größere Mengen einer Farbsuspension einer Farbe auf Vorrat hergestellt werden können ist nur ein Rührwerk mit Aufbereitungsbühler notwendig, da eine Reinigung nur in relativ großen Intervallen erforder-

lich ist und daher zeit- und kostenmäßig weniger ins Gewicht fällt. Es hat sich gezeigt, daß die aufbereitete Farbsuspension über ca. 6 Monate lagerstabil bleibt und ein sich auf der Farboberseite im Behälter bildender Wasserfilm von 0,5 bis 1 mm Stärke einen vorteilhaften Ausdunstungsschutz bietet. Im Vergleich zu den bisher bekannten Flüssigaufbereitungen von Pigmenten kann ein sehr hoher Feststoffanteil mit niedriger Viskosität pseudoplastisch in einer wässrigen Suspension stabilisiert werden, so daß die Zugabe dieser Suspension zu dem Beton keine unnötig hohe Wasserzugabe darstellt. Dieser Gesichtspunkt ist insbesondere bedeutsam im Hinblick auf die Tatsache, daß bei der Betonherstellung vermehrt größere Mengen Steinkohlenflugstäube und Schmelzkammergranulate in Verbindung mit Betonverflüssigern eingesetzt werden, die bereits aufgrund ihrer Eigenschaften einen geringeren Wasseranspruch im Beton herbeiführen.

Farbsuspensionen mit den erfindungsgemäßen Zusatzstoffen sedimentieren auch dann nicht, wenn Pigmente mit unterschiedlichen spezifischen Gewichten, wie etwa Eisenoxid mit 4,0 bis 5,1 g/cm<sup>3</sup> und Ruß mit einem spezifischen Gewicht von 1,0 g/cm<sup>3</sup> verwendet werden. Die Suspensionen der verschiedenen Farbtöne können auch untereinander gemischt werden, ohne daß eine Sedimentation einsetzt. Die Zugabe eines Frostschutzmittels ist ohne weiteres möglich. Substituierende Mittel, wie etwa Quarzmehle oder Flugstäube, können in Kombination mit Farbpigmenten verwendet werden. Es hat sich gezeigt, daß die Farbidentität bei konstantem Pigmentanteil wesentlich verbessert wird.

Die Wirksamkeit des Zusatzstoffes beruht auf einem kolloidalen Lösungskonzentrat.